

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-009066

(43)Date of publication of application : 11.01.2002

(51)Int.Cl.

H01L 21/312

H01L 21/316

H01L 21/768

(21)Application number : 2000-190171

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 23.06.2000

(72)Inventor : NOBE SHIGERU
SAKURAI HARUAKI
TERADA NOBUKO
ENOMOTO KAZUHIRO
NARITA TAKENORI

(54) SILICA BASED FILM AND SEMICONDUCTOR DEVICE USING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silica based film exhibiting sufficient adhesion to an adjacent film and having a dielectric constant low enough to cause no peeling in the CMP process of LSI, and a highly reliable high speed, high quality semiconductor device.

SOLUTION: The silica based film comprises (a) a first film principally comprising organic polysiloxane, and (b) a second film of organic polysiloxane having organic content of 1-50 wt.% where the organic content having an unsaturated bond is 1-50 wt.%. The semiconductor device comprises this silica based film.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-9066
(P2002-9066A)

(43) 公開日 平成14年1月11日 (2002.1.11)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
H 0 1 L 21/312		H 0 1 L 21/312	M 5 F 0 3 3 C 5 F 0 5 8
21/316		21/316	G
21/768		21/90	M S
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-190171 (P2000-190171)

(22) 出願日 平成12年6月23日 (2000.6.23)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社
東京都新宿区西新宿 2 丁目 1 番 1 号

(72) 発明者 野部 茂

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社山崎事業所内

(72) 発明者 桜井 治彰

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社山崎事業所内

(72) 発明者 寺田 信子

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社山崎事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 シリカ系被膜及びそれを用いた半導体装置

(57) 【要約】

【課題】 隣接する膜と十分な密着性を有し、L S I の CMP 工程において剥離が起こらない低誘電率のシリカ系皮膜及び高速、高信頼性を備えた高品位な半導体装置を提供する。

【解決手段】 (a) 有機ポリシロキサンを主成分とする第1の膜上に、(b) 有機含有量が1~50重量%であり、そのなかで不飽和結合を有する有機含有量が1~50重量%である有機ポリシロキサンからなる第2の膜を形成したシリカ系被膜及びこのシリカ系被膜を有する半導体装置。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a)有機ポリシロキサンを主成分とする第1の膜上に、(b)有機含有量が1～50重量%であり、そのなかで不飽和結合を有する有機含有量が1～50重量%である有機ポリシロキサンからなる第2の膜を形成したシリカ系被膜。

【請求項2】 比誘電率が3.5以下である請求項1記載のシリカ系被膜。

【請求項3】 請求項1又は2記載のシリカ系被膜を有する半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体素子の層間絶縁膜として有用な低誘電率のシリカ系被膜及びそれを用いた半導体装置に関する。

【0002】

【従来の技術】LSIの高速化による配線の微細化に伴い、配線間容量の増大による信号遅延時間の増大が問題となってきた。従来から、比誘電率4.2程度のCVD法によるSiO₂膜が層間絶縁膜として用いられてきたが、デバイスの配線間容量を低減し、LSIの動作速度を向上するため、より低誘電率な膜が求められている。

【0003】現在実用化されている低誘電率膜としては、比誘電率3.5程度のCVD法で形成されるSiOF膜が挙げられる。比誘電率2.5～3.0の絶縁膜としては、有機SOG(Spin On Glass)、有機ポリマー等が、比誘電率2.5以下の絶縁膜に関しては膜中に空隙を有するポーラス材が有力であると考えられ、盛んに検討されている。

【0004】LSIの多層配線化に伴い、グローバル平坦化のためCMP(Chemical Mechanical Polishing)が必須となってきた。このCMPプロセスに対応すべく、絶縁膜には低誘電率特性、機械強度と隣接膜との密着性が重要な特性として求められる。比誘電率3.0未満の低誘電率膜として種々検討されている有機SOG、有機ポリマーはCVD法により形成されるSiO₂膜、SiOF膜に比べ、比誘電率は低いが、隣接膜との密着性が低い事が問題となっている。この密着性不足はCMP工程において絶縁膜と上層膜の間での剥離を引き起こす。比誘電率2.6以下の低誘電率膜にいたっては、隣接膜との密着性がさらに低いことが危惧される。

【0005】有機SOG膜の接着性向上する手法として、表面を無機化することでCVD膜との接着性を向上する方法が特開昭63-226946号公報等で提案されている。しかしながら表面処理を行う手法は、有機SOG膜の有機成分の分解に伴い、脱ガス量増加や、誘電率上昇につながる問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】請求項1～2記載の発

明は、隣接する膜と十分な密着性を有し、LSIのCMP工程において剥離が起こらない低誘電率のシリカ系皮膜を提供するものである。請求項3記載の発明は、高速、高信頼性を備えた高品位な半導体装置を提供するものである。

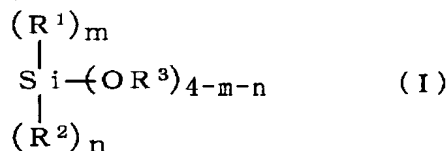
【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、(a)有機ポリシロキサンを主成分とする第1の膜上に、(b)有機含有量が1～50重量%であり、そのなかで不飽和結合を有する有機含有量が1～50重量%である有機ポリシロキサンからなる第2の膜を形成したシリカ系被膜に関する。また、本発明は、比誘電率が3.5以下である前記のシリカ系被膜に関する。また、本発明は、前記のシリカ系被膜を有する半導体装置に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明における(a)有機ポリシロキサンを主成分とする第1の膜における有機ポリシロキサンは、例えば、下記一般式(I)

【化1】



(式中、R¹及びR²は、同一又は相異なる非加水分解性基を示し、R³は、アルキル基を示し、m及びnは、0 ≤ m + n ≤ 3を満たすように選ばれる0～3の整数である)で表されるアルコキシシラン類の部分加水分解縮合物を使用でき、これを熱硬化させて第1の膜を形成することができる。

【0009】上記部分加水分解縮合物には、低誘電率化の点から、ポーラス形成材を含有してもよい。ポーラス形成材は、シリカ系被膜を形成する際の最終工程で行う200～600℃の加熱工程で揮発する成分が好ましい。ポーラス形成材としては、例えば、ポリ酢酸ビニル、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリル酸等が挙げられる。

【0010】一般式(I)中、非加水分解性基としては、入手の容易性から、炭素数1～14の非加水分解性基が好ましい。非加水分解性基としては、γ-グリシドキシプロピル基、γ-アミノプロピル基、アミノフェニル基、N-フェニル-γ-アミノプロピル基等の反応性基を有する有機基、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、ビニル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、トリフルオロメチル基、トリフルオロプロピル基、ペンタフルオロブチル基、ノナフルオロヘキシル基、トリデカフルオロオクチル基、ヘプタデカフルオロデシル基、ヘプタデカフルオロウンデシル基等の含フッ素アルキル基などが好まし

い。これらの非加水分解性基の中でもアルキル基及びアリール基は特に好ましい。

【0011】本発明における部分加水分解縮合物は、式中、 $m=n=0$ 、 $m+n=1$ 、 $m+n=2$ 及び $m+n=3$ であるものから選ばれる1種のみからなる部分加水分解縮合物でもよく、これらから選ばれる2種以上からなる部分加水分解縮合物でもよい。

【0012】ただし、当然ながら $m+n=3$ であるアルコキシシラン類は、分子内に加水分解基を1つしか有しておらず、単独では部分加水分解縮合物を形成しえない。したがって $m+n=3$ であるアルコキシシラン類は、溶液中でのアルコキシシラン類の部分加水分解縮合物の過剰な反応を抑制するなどの目的で、 $m=n=0$ 、 $m+n=1$ 又は $m+n=2$ のアルコキシシラン類と併用される。 $m+n=3$ であるアルコキシシラン類は、全アルコキシシラン類に対して10モル%以下であることが望ましい。

【0013】このようなアルコキシシラン類としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン等のテトラアルコキシシラン類、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン等のモノアルキルトリアルコキシシラン類、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン等のモノアルケニルトリアルコキシシラン類、トリフルオロメチルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、ペンタフルオロプロピルトリメトキシシラン、ノナフルオロヘキシルトリメトキシシラン、トリデカフルオロオクチルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン、ヘプタデカフルオロウンデシルトリメトキシシラン、(4-ペルフルオロプロピルフェニル)トリメトキシシラン、(4-ペルフルオロヘキシルフェニル)トリメトキシシラン、(4-ペルフルオロオクチルフェニル)トリメトキシシラン等の含フッ素アルコキシシラン類、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン類、γ-アミノプロピルメチルジエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン等の脂肪族アミノシラン類、アミノフェニルトリメトキシシラン、アミノフェニルトリエトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン等の含芳香環アミノシラン類などが挙げられる。これらは、単独で又は2種以上を組み合わせ使用される。

【0014】アルコキシシラン類の縮合反応は、常法により行えばよく、例えば、アルコキシシラン類を溶剤及び触媒の存在下に水を添加して加水分解縮合反応させる方法がある。この場合、必要に応じて加熱を行ってもよい。触媒としては塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸、ギ酸、シュウ酸、酢酸等の有機酸が使用できる。通常、生

成物の分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)により求めた標準ポリスチレン換算の重量平均分子量で500~10,000の範囲に設定するのが、樹脂との相溶性、後述する溶剤への溶解性の点から好ましい。次いで、必要に応じて系内に存在する水を蒸留などにより除去し、さらに触媒をイオン交換樹脂等で除去してもよい。

【0015】本発明における(b)有機含有量が1~50重量%であり、そのなかで不飽和結合を有する有機含有量が1~50重量%である有機ポリシロキサンからなる第2の膜において、不飽和結合を有する有機基としては、例えば、ビニル基(Viと略することがある)、アリール基、シクロヘキセニル基、メタクリロキシ基、メタクリロキシプロピル基などのアルケニル基類、エチニル基、5-ヘキセニル基等のアルキニル基類、フェニル基、トリル基等のアリール基類、3-アクリロキシプロピル基、メタクリロキシプロピル基、アセテート基等のカルボニルを含む置換基類などが挙げられる。これらは、単独で又は2種以上を組み合わせ使用される。このなかでも、ビニル基及びアリール基等がより好ましく、ビニル基が特に好ましい。

【0016】不飽和結合を有する有機基以外の有機基としては、炭素数1~18のアルキル基やアリール基が好ましい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、オクタデシル基などが挙げられる。アリール基としては、フェニル基、トリル基、アミノフェニル基、ナフチル基等があげられる。これらは、単独で又は2種以上を組み合わせ使用される。このなかでも、メチル基及びフェニル基がより好ましい。このなかでも、メチル基がもっとも好ましい。

【0017】本発明において、有機含有量は、膜に含有される有機成分(C、H及びN)の重量割合である。

【0018】本発明において第2の膜の有機含有量は1~50重量%とされ、5~40重量%とされることが好ましく、10~30重量%とされることが特に好ましい。1~50重量%未満であると、低誘電率化ができない。一方、50重量%を超えると密着性が劣る。

【0019】本発明において第2の膜の有機成分の内の不飽和結合を有する有機基の有機含有量は1~50重量%とされ、5~30重量%とされることが好ましく、10~20重量%とされることが特に好ましい。不飽和結合を有する有機基の含有量が1重量%未満だと密着性が劣る。一方、50重量%を超えると低誘電率化ができない。

【0020】有機含有量が1~50重量%であり、そのなかで不飽和結合を有する有機含有量が1~50重量%である有機ポリシロキサンの調整には、上記置換基を含むアルコキシシラン類の部分加水分解縮合組成物溶液が用いられる。アルコキシシラン類の縮合反応、生成物の分子量については、前記したのと同様である。

【0021】本発明において膜を製造する方法は、特に制限はないが、成膜性、膜均一性を考慮して、スピンコート法が好ましく用いられる。

【0022】まず、アルコキシシラン類の部分加水分解縮合物を基板上にスピン塗布し、次いで50～450℃、好ましくは50～300℃の温度で熱処理を行い、第1の膜を形成する。次いで、有機含有量が1～50%であり、そのなかで不飽和結合を有する有機含有量が1～50%である有機ポリシロキサンを第1の膜上に、スピン塗布し、次いで50～450℃の温度で熱処理を行

い、第2の膜を形成してシリカ系被膜（第1の膜+第2の膜）を得る。シリカ系被膜の比誘電率は3.5以下であることが好ましい。

【0023】絶縁性、誘電率、密着性等の点から、第1の膜の膜厚は、0.1～1μmであることが好ましく、第2の膜の膜厚は、0.01～0.2μmであることが好ましく、シリカ系被膜の膜厚は、0.11～1.2μmであることが好ましく、0.3～0.8μmであることがより好ましい。

【0024】本発明のシリカ系被膜を半導体装置及び多層配線板の層間絶縁膜として適応することにより、低誘電率、高絶縁耐性といった優れた電気特性、信号伝搬遅延時間の低減などの高性能化を達成できる。

【0025】本発明における半導体装置は、ダイオード、トランジスタ、化合物半導体、サーミスタ、バリスタ、サイリスタ等の個別半導体、DRAM（ダイナミック・ランダム・アクセス・メモリー）、SRAM（スタティック・ランダム・アクセス・メモリー）、EPROM（イレイザブル・プログラマブル・リード・オンリー・メモリー）、マスクROM（マスク・リード・オンリー・メモリー）、EEPROM（エレクトリカル・イレイザブル・プログラマブル・リード・オンリー・メモリー）、フラッシュメモリー等の記憶素子、マイクロプロセッサ、DSP、ASIC等の理論回路素子、MMIC（モノリシック・マイクロウェーブ集積回路）に代表される化合物半導体等の集積回路素子、混成集積回路（ハイブリッドIC）、発光ダイオード、電荷結合素子等の光電変換素子などを包含する。ここで、多層配線板は、MCMなどの高密度配線板を含む。

【0026】本発明の組成物より形成した塗膜を層間絶縁膜として適用することにより、上記と同じく信号伝搬遅延時間の低減などの高性能化と同時に高信頼性を達成できる。

【0027】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明する。以下において、比誘電率の測定には、0.1Ω以下の低抵抗シリコンウエハーに0.5～0.6μmの膜を作製したウエハーを用いた。膜上にA1電極を形成して、A1電極とSiウエハーで形成されるコンデンサーの容量を測定し、膜厚と電極面積から、計算により比誘電率を求め

た。容量測定は1MHzで行った。

【0028】また、隣接する膜同士の密着性の評価は、シリコンウエハー上に膜厚0.4～0.6μmの絶縁膜を形成し、ついで膜厚0.1μmのSiO₂膜（CVD法）又はアルミニウムを積層した膜に対して、JISK5400に準拠して基盤目試験（テープ剥離試験）を行い、剥離の程度で判断した。この際の隣接膜として上層に積層する膜は密着性を評価したい任意の膜でよい。密着性は絶縁膜及び隣接膜の膜厚に依存することより、比較するもの同士の膜厚が同じであれば問題は無く、上記に示した膜厚は一例である。

【0029】実施例1 CH₃Si(OCH₃)₃ 140gをγ-ブチロラクトン300gに溶解し、これに水60gと硝酸0.5gとの混合液を1時間で滴下した後、さらに室温で24時間反応させ第1の膜形成用塗布液とした。この塗布液をスピナーを用いて2000min⁻¹で6インチシリコンウエハー上に塗布した後、150℃さらに250℃に制御されたホットプレートで各3分熱処理し、第1の膜を形成した。この膜の膜厚を測定したところ0.40μmであった。

【0030】CH₃Si(OCH₂CH₃)₃ 124.6gとViSi(OCH₂CH₃)₃ 56.4gをプロピレングリコールモノプロピルエーテル120gに溶解し、これに水54gと硝酸0.1gの混合液を1時間で滴下した後、さらに室温で24時間反応させ第2の膜形成用塗布液とした。この塗布液を第1の膜上にスピナーを用いて3000min⁻¹で塗布した後、150℃、さらに250℃に制御されたホットプレートで各3分間乾燥し、ついで電気炉で400℃窒素中1時間焼成したところ、無色透明でクラックのないシリカ系被膜（第1の膜+第2の膜）が得られた。このシリカ系被膜の膜厚を測定したところ0.55μmであった。

【0031】このシリカ系被膜上にアルミニウム被膜1μmをスパッタ法で形成し、誘電率をLFインピーダンスメータを用いて周波数10kHzで測定したところ2.8であった。このシリカ系被膜上に、膜厚0.1μmのSiO₂膜（CVD法）を積層した膜に対して、JISK5400に準拠して基盤目試験（テープ剥離試験）をおこなったところ、剥がれは観測されなかった。

【0032】実施例2

CH₃Si(OCH₃)₃ 140gをγ-ブチロラクトン130gに溶解し、これに水60gと硝酸0.5gの混合液を1時間で滴下した後、さらに室温で24時間反応させた。これにポリメチルメタクリレートのγ-ブチロラクトン10重量%溶液400gを24時間室温で混合した液をシリカ系被膜形成用塗布液とした。この塗布液をスピナーを用いて2000min⁻¹で6インチシリコンウエハー上に塗布した後、150℃さらに250℃に制御されたホットプレートで各3分間乾燥し、第1の膜を得た。この膜の膜厚を測定したところ0.45μmであ

った。

【0033】 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 124.6 g
と $\text{ViSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 56.4 gをプロピレ
ングリコールモノプロピルエーテル120 gに溶解し、
これに水54 gと硝酸0.1 gの混合液を1時間で滴下
した後、さらに室温で24時間反応させシリカ系被膜形
成用塗布液とした。この塗布液を絶縁膜1上にスピナー
を用いて 3000min^{-1} で塗布した後、 150°C 、さら
に 250°C に制御されたホットプレートで各3分間乾燥
し、ついで電気炉で 400°C 窒素中1時間焼成したとこ
ろ、無色透明でクラックのないシリカ系被膜(第1の膜
+第2の膜)が得られた。このシリカ系被膜の膜厚を測
定したところ $0.60\mu\text{m}$ であった。

【0034】このシリカ系被膜上にアルミニウム被膜 $1\mu\text{m}$
をスパッタ法で形成し、試料の誘電率をLFインピー
ダンスメータを用いて周波数10 kHzで測定したとこ
ろ2.4であった。このシリカ系被膜上に、膜厚 $0.1\mu\text{m}$
の SiO_2 膜(CVD法)を積層した膜に対して、
JIS K5400に準拠して碁盤目試験(テープ剥離
試験)を行ったところ、剥がれは観測されなかった。

【0035】比較例2

$\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ 178 g をプロピレン
グリコールモノプロピルエーテル400 gに溶解し、これ*

*に水50 gと硝酸0.1 gの混合液を1時間で滴下した
後、さらに室温で24時間反応させ、これをシリカ系被
膜形成用塗布液とした。この塗布液をスピナーを用いて
 2000min^{-1} で6インチシリコンウエハー上に塗布し
た後、 150°C 、さらに 250°C に制御されたホットブ
レートで各3分間乾燥し、ついで電気炉で 400°C 窒素
中1時間焼成したところ、無色透明でクラックのない膜
が得られた。この膜の膜厚を測定したところ $0.50\mu\text{m}$
であった。

10 【0036】この膜上にアルミニウム被膜0.1をスパ
ッタ法で形成し、試料の誘電率をLFインピーダンスメ
ータを用いて周波数1 MHzで測定したところ2.8であ
った。この膜上に、膜厚 $0.1\mu\text{m}$ の SiO_2 膜(CV
D法)を積層した膜に対して、JIS K5400に準
拠して碁盤目試験(テープ剥離試験)をおこなったとこ
ろ、剥がれが観測された。

【0037】

【発明の効果】請求項1~2記載のシリカ系皮膜は、隣
接する膜と十分な密着性を有し、LSIのCMP工程に
おいて剥離が起こらない低誘電率のものである。請求項
3記載の半導体装置は、高速、高信頼性を備えた高品位
なものである。

フロントページの続き

(72)発明者 榎本 和宏

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社山崎事業所内

(72)発明者 成田 武憲

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化
成工業株式会社山崎事業所内

Fターム(参考) 5F033 RR23 SS22 TT03 WW09

5F058 AA08 AA10 AC03 AF04 AG01

AH01 AH02 BA10 BA20 BD07

BF46 BH01 BJ01 BJ02

